PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 7 :
A61L 9/014, C09D 183/04, C08K 3/22

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 00/59555

(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 12. Oktober 2000 (12.10.00)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP00/03021

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. April 2000 (05.04.00)

(30) Prioritätsdaten:
199 15 378.7 6. April 1999 (06.04.99) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: INSTITUT FÜR NEUE MATERIALIEN GEM. GMBH [DE/DE]; Im Stadtwald, Gebäude 43, D–66123 Saarbrücken (DE). BSH BOSCH UND SIEMENS HAUSGERÄTE GMBH [DE/DE]; Hochstrasse 17, D–81669 München (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: BENTHIEN, Thomas [DE/DE]; Rosenstrasse 12, D–86899 Landsberg am Lech (DE). FABER, Stefan [DE/DE]; Kräwigstrasse 25, D–66687 Wadern (DE). JONSCHKER, Gerhard [DE/DE]; Grünewaldstrasse 12, D–66583 Spiesen–Elversberg (DE). SEPEUR, Stefan [DE/DE]; Kirchstrasse 22, D–66787 Wadgassen–Schaffhausen (DE). SCHMIDT, Helmut [DE/DE]; Im Königsfeld 29, D–66130 Saarbrücken–Güdingen (DE). STÖSSEL, Philipp [DE/DE]; Skalleystrasse 3, D–66125 Saarbrücken (DE). JÖRDENS, Frank [DE/DE]; Gottfried–Michael–Strasse 1, D–83301 Traunreut (DE). SCHMIDMAYER, Gerhard [DE/DE]; Dorfstrasse 25, D–83093 Bad Endorf (DE).

(74) Anwalt: BARZ, Peter; Kaiserplatz 2, D–80803 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AE, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW, ARIPO Patent (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.

(54) Title: SILANE–BASED COATING WITH A DEODORIZING EFFECT FOR DOMESTIC APPLIANCES

(54) Bezeichnung: BESCHICHTUNG FÜR HAUSHALTSGERÄTE AUF SILANBASIS MIT DESODORISIERENDER WIRKUNG

(57) Abstract

The invention relates to domestic appliances that are provided with a catalytic composition comprising a coating consisting of a coating mass on a substrate. Said composition is obtained by applying the coating mass, which comprises (a) a polycondensate consisting of at least one hydrolyzable organosilane and optionally, one or more compounds of glass–forming elements and (b) particles of one or more transition metal oxides, the weight ratio of transition metal oxide particles to polycondensate being 10:1 to 1:10, to the substrate and heat–treating the applied coating mass. This catalytic composition is a constituent part of the domestic appliance or a device connected to the domestic appliance.

(57) Zusammenfassung

Diese Erfindung betrifft Haushaltsgeräte mit einer katalytischen Zusammensetzung, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Substrat umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (a) ein Polykondensat aus mindestens einem hydrolysierbaren Organosilan sowie gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen, und (b) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden, wobei das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetalloxid–Teilchen zu Polykondensat 10:1 bis 1:10 beträgt, auf das Substrat und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse, wobei die katalytische Zusammensetzung Bestandteil des Haushaltsgeräts oder einer mit dem Haushaltsgerät verbundenen Einrichtung ist.

BNSDOCID: <WO 0059555A1 I >

BEST AVAILABLE COPY

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AL	Albanien	ES	Spanien	LS	Lesotho	SI	Slowenien
AM	Armenien	FI	Finnland	LT	Litauen	SK	Slowakei
AT	Österreich	FR	Frankreich	LU	Luxemburg	SN	Senegal
AU	Australien	GA	Gabun	LV	Lettland	SZ	Swasiland
AZ	Aserbaidschan	GB	Vereinigtes Königreich	MC	Monaco	TD	Tschad
BA	Bosnien-Herzegowina	GE	Georgien	MD	Republik Moldau	TG	Togo
BB	Barbados	GH	Ghana	MG	Madagaskar	TJ	Tadschikistan
BE	Belgien	GN	Guinea	MK	Die ehemalige jugoslawische Republik Mazedonien	TM	Turkmenistan
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland			TR	Türkei
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	ML	Mali	TT	Trinidad und Tobago
BJ	Benin	IE	Irland	MN	Mongolei	UA	Ukraine
BR	Brasilien	IL	Israel	MR	Mauretanien	UG	Uganda
BY	Belarus	IS	Island	MW	Malawi	US	Vereinigte Staaten von Amerika
CA	Kanada	IT	Italien	MX	Mexiko		
CF	Zentralafrikanische Republik	JP	Japan	NE	Niger	UZ	Usbekistan
CG	Kongo	KE	Kenia	NL	Niederlande	VN	Vietnam
CH	Schweiz	KG	Kirgisistan	NO	Norwegen	YU	Jugoslawien
CI	Côte d'Ivoire	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	NZ	Neuseeland	ZW	Zimbabwe
CM	Kamerun			PL	Polen		
CN	China	KR	Republik Korea	PT	Portugal		
CU	Kuba	KZ	Kasachstan	RO	Rumänien		
CZ	Tschechische Republik	LC	St. Lucia	RU	Russische Föderation		
DE	Deutschland	LI	Liechtenstein	SD	Sudan		
DK	Dänemark	LK	Sri Lanka	SE	Schweden		
EE	Estland	LR	Liberia	SG	Singapur		

INSDOCID: <WO___ 0059555A1 I >

BESCHICHTUNG FÜR HAUSHALTSGERÄTE AUF SILANBASIS MIT DESODORISIERENDER WIRKUNG

Die Erfindung betrifft Haushaltsgeräte, die eine katalytische Zusammensetzung zum Zwecke der Desodorierung und Oxidation von organischen Komponenten und Kohlenstoff aufweisen.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist die Bereitstellung von katalytischen Zusammensetzungen für Haushaltsgeräte, die in der Lage sind, Geruchsbelastungen in der Umgebung zu verringern oder zu beseitigen (Desodorierung) und die organische Komponenten oder Kohlenstoff oxidieren können.

Dieses Ziel wird überraschenderweise durch ein Haushaltsgerät mit einer katalytischen Zusammensetzung erreicht, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Substrat umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (1) ein Polykondensat aus

(A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)

$$R_a\text{-Si-}X_{(4-a)} \qquad (I)$$

worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer,

(B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen,

und (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden, wobei das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetalloxid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, auf das Substrat und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse, wobei die katalytische Zusammensetzung Bestandteil des Haushaltsgeräts oder einer mit dem Haushaltsgerät verbundenen Einrichtung ist.

Bei den hydrolysierbaren Silanen (A) sind die hydrolysierbaren Gruppen X beispielsweise Wasserstoff oder Halogen (F, Cl, Br oder I), Alkoxy

(vorzugsweise C_{1-6}-Alkoxy, wie z.B. Methoxy, Ethoxy, n-Propoxy, i-Propoxy und Butoxy), Aryloxy (vorzugsweise C_{6-10}-Aryloxy, wie z.B. Phenoxy), Acyloxy (vorzugsweise C_{1-6}-Acyloxy, wie z.B. Acetoxy oder Propionyloxy), Alkylcarbonyl (vorzugsweise C_{2-7}-Alkylcarbonyl, wie z.B. Acetyl), Amino, Monoalkylamino oder Dialkylamino mit vorzugsweise 1 bis 12, insbesondere 1 bis 6 Kohlenstoffatomen.

Bei den nicht hydrolysierbaren Resten R kann es sich um nicht hydrolysierbare Reste R^1 oder um eine funktionelle Gruppe tragende Reste R^2 handeln, wobei R^1 bevorzugt ist.

Der nicht hydrolysierbare Rest R^1 ist beispielsweise Alkyl (vorzugsweise C_{1-8}-Alkyl, wie Methyl, Ethyl, n-Propyl, Isopropyl, n-Butyl, s-Butyl und t-Butyl, Pentyl, Hexyl, Octyl oder Cyclohexyl), Alkenyl (vorzugsweise C_{2-6}-Alkenyl, wie z.B. Vinyl, 1-Propenyl, 2-Propenyl und Butenyl), Alkinyl (vorzugsweise C_{2-6}-Alkinyl, wie z.B. Acetylenyl und Propargyl) und Aryl (vorzugsweise C_{6-10}-Aryl, wie z.B. Phenyl und Naphthyl). Die genannten Reste R^1 und X können gegebenenfalls einen oder mehrere übliche Substituenten, wie z.B. Halogen oder Alkoxy, aufweisen.

Spezielle Beispiele für die funktionellen Gruppen des Restes R^2 sind die Epoxy-, Hydroxy-, Ether-, Amino-, Monoalkylamino-, Dialkylamino-, Amid-, Carboxy-, Vinyl-, Acryloxy-, Methacryloxy-, Cyano-, Halogen-, Aldehyd-, Alkylcarbonyl-, und Phosphorsäuregruppe. Diese funktionellen Gruppen sind über Alkylen-, Alkenylen- oder Arylen-Brückengruppen, die durch Sauerstoff- oder -NH-Gruppen unterbrochen sein können, an das Siliciumatom gebunden. Die genannten Brückengruppen leiten sich z.B. von den oben genannten Alkyl-, Alkenyl- oder Arylresten ab. Die Reste R^2 enthalten vorzugsweise 1 bis 18, insbesondere 1 bis 8 Kohlenstoffatome.

In einer bevorzugten Ausführungsform handelt es sich bei den Silanen (A) um eine Mischung aus

(A1) mindestens einem hydrolysierbaren Silan der allgemeinen Formel (II)

$$SiX_4 \qquad (II)$$

in der die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten, oder einem davon abgeleiteten Oligomer, und

(A2) mindestens einem Organosilan der allgemeinen Formel (III)

$$R^1_{a1}R^2_{a2}SiX_{(4-a1-a2)} \qquad (III)$$

in der R^1 gleich oder voneinander verschieden sind und eine nicht hydrolysierbare Gruppe bedeuten, R^2 gleich oder voneinander verschieden sind und einen eine funktionelle Gruppe tragenden Rest bedeuten, X die vorstehende Bedeutung hat und a1 und a2 den Wert 0, 1, 2 oder 3 haben, wobei die Summe (a1+a2) den Wert 1, 2 oder 3 hat, oder einem davon abgeleiteten Oligomer

in einem Stoffmengenverhältnis (A1):(A2) von 5-50 : 50-95.

In der allgemeinen Formel (III) hat a1 vorzugsweise den Wert 1 oder 2, a2 vorzugsweise den Wert 0, 1 oder 2 und die Summe (a1+a2) vorzugsweise den Wert 1 oder 2.

Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane (A) bzw. (A1) sind Tetraalkoxysilane wie Tetraethoxysilan (TEOS). Besonders bevorzugte hydrolysierbare Silane (A) bzw. (A2) sind Alkyltrialkoxysilane, bevorzugt mit C_1-C_8-Alkyl, insbesondere Methyltriethoxysilan, Aryltrialkoxysilane, insbesondere Phenyltriethoxysilan, Dialkyldialkoxysilane, bevorzugt mit C_1-C_8-Alkyl, insbesondere Dimethyldiethoxysilan, und Diaryldialkoxysilane, insbesondere Diphenyldiethoxysilan. Silane mit funktionellen Gruppen (A) bzw. (A2) sind z. B. Epoxysilane wie 3-Glycidyloxypropyl-trimethoxysilan (GPTS) und Aminosilane wie 3-Aminopropyl-triethoxysilan und 3-(Aminoethylamino)-propyl-triethoxysilan (DIAMO).

In der Silankomponente (A) gemäß Formel (I) ist bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0, d.h., mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane enthalten mindestens eine nicht hydrolysierbare Gruppe R. Vorzugsweise enthält die Silankomponente (A) 50 bis 95 Stoffmengen-% Silane mit mindestens einer nicht hydrolysierbaren Gruppe R. Bezüglich der Formeln (II) und (III) ist das bevorzugte Stoffmengenverhältnis des hydrolysierbaren Silans (A1) zu dem Organosilan (A2) im Polykondensat 5 bis 50 : 50 bis 95, vorzugsweise 1:1 bis 1:6 und besonders bevorzugt 1:3 bis 1:5. Ein besonderes günstiges Stoffmengenverhältnis ist 1:4.

Die Eventualkomponente (B) stellt glasbildende Elemente dar, die vorzugsweise im Reaktionsmedium löslich oder dispergierbar sind. Verwendbar sind z.B. Verbindungen (Halogenide, Alkoxide, Carboxylate, Chelate, etc.) von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium, Cäsium, Beryllium, Magnesium, Calcium, Strontium, Barium, Bor, Aluminium, Titan, Zirkon, Zinn, Zink oder Vanadium.

Zur Herstellung des Polykondensats (1) werden die Ausgangskomponenten (A) und gegebenenfalls (B) hydrolysiert und kondensiert. Die Hydrolyse und Kondensation wird entweder in Abwesenheit eines Lösungsmittels oder vorzugsweise in einem wäßrigen oder wäßrig/organischen Reaktionsmedium, gegebenenfalls in Gegenwart eines sauren oder basischen Kondensationskatalysators wie HCl, HNO_3 oder NH_3 durchgeführt. Bevorzugt erfolgt die Hydrolyse und Kondensation in Gegenwart einer wäßrigen Säure. Die wäßrigen Säuren werden bevorzugt in einem Konzentrationsbereich von 0,1 N bis 10,0 N eingesetzt. Bevorzugt eingesetzte Säuren sind Salz-, Salpeter-, Phosphor- und Essigsäure.

Daneben können bei der Herstellung des Polykondensats die nachstehend aufgeführten anorganischen Partikel zugegeben werden. Bei der Herstellung können bevorzugt nanoskalige anorganische Partikel, insbesondere in Form eines Sols, zugegeben werden. Beispielsweise können Kieselsole im Sol als hydrolytisch aktive Verbindung wirken. Hierfür eignen sich handelsübliche Kieselsole, wie beispielsweise die Levasile®, Kieselsole der Bayer AG.

Bei Einsatz eines flüssigen Reaktionsmediums sind die Ausgangskomponenten in dem Reaktionsmedium löslich. Als organische Lösungsmittel eignen sich

insbesondere mit Wasser mischbare Lösungsmittel, wie z.B. ein- oder mehrwertige aliphatische Alkohole, aber auch aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, z. B. mit 5 bis 20 Kohlenstoffatomen, Ether, Ester, Ketone, Amide und Alkylamide.

Vorzugsweise erfolgt die Hydrolyse und Polykondensation unter den Bedingungen des Sol-Gel-Prozesses, wobei das Reaktionsgemisch im viskosen Sol-Zustand zum Beschichten des Substrats verwendet wird.

Gegebenenfalls wird die Hydrolyse und Polykondensation in Gegenwart eines Komplexbildners durchgeführt, z.B. Nitraten, ß-Dicarbonylverbindungen (z.B. Acetylacetonaten oder Acetessigsäurester), Carbonsäuren (z.B. Methacrylsäure) oder Carboxylaten (z.B. Acetat, Citrat oder Glykolat), Betainen, Diolen. Diaminen (z.B. DIAMO) oder Kronenether.

Das Verhältnis der hydrolytisch aktiven Komponenten zu den hydrolysierbaren Silanen (und gegebenenfalls den glasbildenden Elementen) kann durch den R_{OR}-Wert gekennzeichnet werden. Der R_{OR}-Wert stellt das Stoffmengenverhältnis von Wasser aus den hydrolytisch aktiven Komponenten (Wasser, wäßrige Säure, Kieselsol usw.) zu den vorstehend aufgeführten hydrolysierbaren Gruppen X aus den Silankomponenten (und gegebenenfalls den entsprechenden hydrolysierbaren Gruppen der glasbildenden Elementen) dar. Das erhaltene Sol besitzt beispielsweise einen R_{OR}-Wert von 0,1 bis 10 und bevorzugt von 0,2 bis 2.

Das erhaltene Polykondensat wird bevorzugt in Form eines Sols mit Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden vermischt, wobei das Verhältnis von Übergangsmetalloxid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10, bevorzugt 10 : 1 bis 1 : 1 und besonders bevorzugt 10 : 1 bis 2 : 1 beträgt. Bei diesem Verhältnis werden für das Polykondensat mit Ausnahme von gegebenenfalls hinzugefügtem organischem Lösungsmittel alle zur Herstellung des Polykondensats hinzugegebenen Komponenten (insbesondere die anorganischen Partikel zur Herstellung des Kondensats) berücksichtigt.

Der durchschnittliche Teilchendurchmesser der eingesetzten Übergangsmetalloxide liegt beispielsweise in einem Bereich von 10 nm bis

20 µm. Bei beschichteten Substraten, die zur Geruchsverbesserung eingesetzt werden sollen, werden bevorzugt Übergangsmetalloxid-Teilchen mit einem durchschnittlichen Teilchendurchmesser von 1 bis 20 µm eingesetzt.

Die Teilchen bestehen im wesentlichen beziehungsweise bevorzugt vollständig aus Übergangsmetalloxid. Die Übergangsmetalloxid-Teilchen können aus einem Übergangsmetalloxid oder aus Übergangsmetalloxid-Mischungen bestehen. Bei den bevorzugt eingesetzten Übergangsmetalloxid-Mischungen werden bevorzugt verschiedene Übergangsmetalloxidpulver miteinander vermengt, so daß Teilchen aus verschiedenen Übergangsmetalloxiden vorliegen. Selbstverständlich können auch Teilchen, die verschiedene Übergangsmetalloxide enthalten, eingesetzt werden.

Insbesondere bei der Verwendung für Oxidationszwecke können aber neben den im wesentlichen aus Übergangsmetalloxiden bestehenden Teilchen, auch teilweise oder vollständig Teilchen eingesetzt werden, die an der Oberfläche die nachstehend aufgeführten Übergangsmetalloxide aufweisen, ansonsten aber aus einem anderen Material bestehen. Die Übergangsmetalloxid-Teilchen bestehen dann aus Teilchen eines Materials, das vorzugsweise aus einem der nachstehend für die anorganischen Partikel genannten Materialien gewählt ist, das an der Oberfläche mit einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden beschichtet ist. Vorzugsweise sind diese Teilchen an der Oberfläche vollständig mit den Übergangsmetalloxiden beschichtet. Diese Teilchen werden bei dem Gewichtsverhältnis von Übergangsmetalloxid-Teilchen zu Polykondensat als Ganzes als Übergangsmetalloxid-Teilchen berücksichtigt. Hierbei handelt es sich insbesondere um die nachstehend aufgeführten Partikel im Mikrometerbereich, die an der Oberfläche mit Übergangsmetalloxiden versehen beziehungsweise imprägniert sind.

Bei den Übergangsmetalloxiden handelt es sich insbesondere um katalytisch wirkende Übergangsmetalloxide, die desodorierende und/oder oxidierende Eigenschaften aufweisen. Unter den Übergangsmetallen werden wie üblich die Elemente der Nebengruppen I bis VIII des Periodensystems und die Lanthaniden- und Actiniden-Elemente verstanden. Das Übergangsmetalloxid wird besonders bevorzugt ausgewählt aus den Oxiden der Metalle La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag und Zn oder aus Mischungen dieser

Metalloxide. Bevorzugt eingesetzt werden Übergangsmetalloxid-Mischungen, wobei Mischungen der Oxide von Mn und Ce mit einem oder zwei weiteren Übergangsmetallen, wie Mischungen der Oxide von Mn/Co/Ce, Mn/Cu/Ce, Mn/Ni/Ce, Mn/Fe/Ce oder Mn/Co/Ni/Ce, besonders bevorzugt sind. Eine weiter bevorzugte Übergangsmetalloxid-Mischung ist eine Mischung der Oxide von Cu/V/La. Es können auch Mischoxide der vorgenannten Übergangsmetalle eingesetzt werden.

In den Übergangsmetalloxid-Mischungen sind folgende Mengen der entsprechenden Metalloxide in der Metalloxid-Mischung bevorzugt: Ce: 1-70 Gew.%, V: 5-70 Gew.%, Mn: 20-95 Gew.%, Fe: 20-95 Gew.%, Co: 1-50 Gew.%, Ni: 1-50 Gew.%, Cu: 1-95 Gew.%.

Konkrete Beispiele für Übergangsmetalloxide sind MnO_2 (Pyrolusit), γ-MnO_2, Co_3O_4, Co_2O_3, CoO und CeO_2. Natürlich kann auch jedes andere geeignete Übergangsmetalloxid eingesetzt werden.

Die BET-Oberfläche der eingesetzten Teilchen liegt beispielsweise in einem Bereich von 1 bis 100 m^2/g.

Neben den Übergangsmetalloxid-Teilchen können in der Beschichtungsmasse zusätzlich Co-Katalysatoren, z. B. in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf die Übergangsmetalloxid-Teilchen, eingesetzt werden. Geeignete Co-Katalysatoren sind etwa K-, Mg-, Ca-, Ba- und Sr-Salze sowie Al- und Sn-Oxid. Als Salze eignen sich beispielsweise die entsprechenden Halogenide, Hydroxide, Nitrate, Carbonate, Phosphate oder Carbonate. Die Zugabe kann z.B. durch Mischen des Co-Katalysators mit den Übergangsmetalloxid-Teilchen oder mit den Mischungen der Übergangsmetalloxid-Teilchen vor Zugabe zum Polykondensat oder durch separate Zugabe des Co-Katalysators in die Beschichtungsmasse erfolgen. Im ersteren Fall werden bevorzugt Pulver eingesetzt und im letzteren Fall verwendet man bevorzugt leicht lösliche Salze des Co-Katalysators.

In der Beschichtungsmasse können auch anorganische Partikel enthalten sein, die bei der Herstellung des Polykondensats oder der Beschichtungsmasse oder danach zugegeben werden können. Dabei kann es sich um nanoskalige

anorganische Partikel oder um Partikel im Mikrometerbereich handeln. Es können auch Partikel beider Größenordnungen zugegeben werden, wobei die Partikel im Mikrometerbereich insbesondere bei Verwendung der katalytischen Zusammensetzung zur Oxidation von organischen Komponenten oder Kohlenstoff eingesetzt werden.

Die anorganischen Partikel können aus beliebigen Materialien bestehen, vorzugsweise handelt es sich um Oxide. Bevorzugte Oxide sind Oxide von Si und Al (insbesondere Boehmit). Die Partikel können z. B. in Form von Pulvern oder, insbesondere die nanoskaligen, in Form von Solen zugegeben werden.

Die nanoskaligen anorganischen Partikel besitzen vorzugsweise eine durchschnittliche Teilchengröße bis zu 300, insbesondere bis zu 100 nm und besonders bevorzugt bis zu 50 nm. Die Partikel können in kolloidaler Form zugegeben werden. Dabei kann es sich um Sole oder dispergierbare Pulver handeln. Spezielle Beispiele für nanoskalige anorganische Partikel sind SiO_2, Al_2O_3, SnO_2, Eisenoxide oder Kohlenstoff (Ruß und Graphit), insbesondere SiO_2. Ganz bevorzugt werden Kieselsole als nanoskalige anorganische Teilchen eingesetzt.

Insbesondere wenn die katalytischen Zusammensetzungen als oxidativ wirkende Zusammensetzungen eingesetzt werden sollen, können zur Beschichtungsmasse auch anorganische Partikel im Mikrometerbereich zugegeben werden. Sie dienen zur Strukturierung der Beschichtung und zur Erzeugung von Hohlräumen. Diese Partikel besitzen einen durchschnittlichen Partikeldurchmesser von beispielsweise 1 bis 500, bevorzugt 10 bis 300 µm. Es handelt sich dabei bevorzugt um oxid- und/oder hydroxylhaltige Verbindungen der Elemente der III und IV Hauptgruppe wie Aluminium- oder Siliciumoxide. Sie können aktiviert sein. Als Beispiele können Kieselgur, Aluminiumoxid 90, Kieselgel 40 oder Kieselgel 60, hergestellt von der Firma Merck, genannt werden.

Die oben genannten anorganischen Partikel im Mikrometerbereich können vor dem Einsatz mit Metallsalzen oder Mischungen von Metallsalzen, z. B. Chloriden, Phosphaten, Formiaten, Nitraten oder Acetaten, getränkt und anschließend bei erhöhten Temperaturen getempert werden, um katalytisch

aktive Metalloxide auf der Oberfläche zu erzeugen. Bevorzugt werden Metallnitrate oder Metallacetate eingesetzt, da die Anionen bei der Behandlung im verwendeten Temperaturbereich flüchtige Produkte bilden. Als Metalle werden die für die Übergangsmetalloxid-Teilchen genannten Übergangsmetalle eingesetzt. Man erhält dann Partikel, die an der Oberfläche mit Übergangsmetalloxiden versehen sind, und die erfindungsgemäß als Übergangsmetalloxid-Teilchen eingesetzt werden, und beim Gewichtsverhältnis von Übergangsmetalloxid-Teilchen zu Polykondensat als Ganzes berücksichtigt werden.

Die Beschichtungsmasse kann auch weitere Additive enthalten. Es können z.B. Additive verwendet werden, die sich zur Viskositätseinstellung und/oder insbesondere zur Erzeugung von Hohlräumen bei der thermischen Behandlung der Beschichtungsmassen eignen. Hierfür können z.B. übliche Verdickungsmittel eingesetzt werden. Konkrete Beispiele sind Cellulose-Derivate, z. B. Hydroxypropylcellulose, Stärke, modifizierte Stärke, Polyvinylalkohol und Glycole, z. B. Polyethylenglycol. Bevorzugt werden Cellulose-Derivate, insbesondere Hydroxypropylcellulose verwendet. Daneben können auch die in katalytischen Zusammensetzungen üblichen Additive wie Pigmente (z.B. Schwarzpigmente) eingesetzt werden.

Die Viskosität des mit den Übergangsmetalloxid-Teilchen vermischten Sols kann gegebenenfalls noch durch Entfernen oder Zugabe eines Lösungsmittels, z. B. eines der vorstehend genannten, eingestellt werden. Es ist in dieser Form üblicherweise auch lange lagerfähig. Gegebenenfalls kann es durch Zugabe von Wasser oder wäßriger Säure aktiviert werden, wobei die Beschichtungsmasse dann bevorzugt innerhalb eines Monats eingesetzt wird.

Die Beschichtungsmasse wird nach üblichen Beschichtungsmethoden auf das Substrat aufgebracht. Anwendbare Techniken sind z.B. das Tauchen, Gießen, Schleudern, Aufsprühen oder Aufstreichen.

Geeignete Substrate sind z.B. solche aus Metallen wie Edelstahl, Stahl, Kupfer, Messing und Aluminium; Metalloxiden, Gläsern wie Floatglas, Borosilikatglas, Bleikristall oder Kieselglas; Glaskeramiken, und Keramiken wie Al_2O_3, ZrO_2,

SiO_2-Mischoxiden oder auch Email, aber auch poröse Träger wie z.B. poröse Keramiken. Die Form der Substrate ist beliebig. Es kann sich um ebene oder strukturierte Substrate handeln. Besonders geeignet sind Substrate in Form von Geflechten, Wabenkörpern oder Netzen, etwa Drahtgeflechte, beispielsweise Stahldrahtgeflechte, keramische Wabenkörper oder Drahtnetze.

Vor dem Auftrag der Beschichtungsmasse können die Substrate vorbehandelt werden. Beispielsweise werden sie einer Reinigung, z. B. mit handelsüblichen alkalischen Reinigern, unterworfen. Ebenfalls kann z.B. durch das Tempern von Stahlsubstraten und die Ausbildung von Chromoxidwhiskern an der Oberfläche eine wesentlich verbesserte Haftung des Beschichtungsmaterials auf Stahlsubstraten erreicht werden.

Der erhaltene Überzug wird gegebenenfalls vorgetrocknet und dann thermisch behandelt. Dies kann bei Temperaturen von 200°C bis 700°C, vorzugsweise 300°C bis 400°C, erfolgen. Die thermische Behandlung kann an der Luft oder in einem Inertgas wie Stickstoff oder Argon durchgeführt werden. Die Wärmebehandlung kann gegebenenfalls auch durch IR- oder Laser-Strahlung erfolgen. Bei der thermischen Behandlung kann es z.B. zur Trocknung, Härtung oder Verfestigung bzw. Verdichtung der Beschichtungsmasse kommen.

Die Beschichtung wird bevorzugt so ausgeführt, daß Schichtdicken von 0,01 bis 500 µm, bevorzugt von 1 bis 500 µm, erhalten werden. Werden die katalytischen Zusammensetzungen zum Zwecke der Desodorierung eingesetzt, sind Schichtdicken von 30 bis 100 µm, insbesondere 25 bis 75 µm, bevorzugt. Werden die katalytischen Zusammensetzungen als oxidativ wirksame Oberflächen eingesetzt, sind bei Verwendung von Übergangsmetalloxiden mit einer durchschnittlichen Teilchengröße von unter 200 nm Schichtdicken von 1 bis 10 µm geeignet. Die als oxidativ wirksame Oberflächen dienenden katalytischen Zusammensetzungen, die zusätzlich anorganische Partikel im Mikrometerbereich enthalten, weisen bevorzugt Schichtdicken von 100 bis 400 µm auf.

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen können eine poröse oder eine nicht poröse Beschichtung aufweisen. Vorzugsweise weisen die

katalytischen Zusammensetzungen poröse Beschichtungen auf. Bei den Poren kann es sich dabei um mikroskopisch sichtbare Hohlräume an der Oberfläche und/oder um feinere Mikroporen handeln. Die unter dem Mikroskop auf der Oberfläche sichtbaren Hohlräume zeigen etwa eine globuläre Morphologie (Halbkugeln) und ihr Durchmesser beträgt etwa 1 bis 5 µm. Ihre Ausdehnung und Form im Innern der Schicht läßt sich mikroskopisch nicht feststellen. Die Bestimmung der BET-Oberflächen von bevorzugten Ausführungsformen weist darauf hin, daß alternativ oder zusätzlich feinere Mikroporen darin vorhanden sind.

Die erfindungsgemäße katalytische Zusammensetzung wirkt desodorierend, d.h. durch Substanzen verursachte Geruchsbelastungen können verringert oder ganz vermieden werden. Die desodorierende Wirkung wird insbesondere bei Temperaturen über 150°C, z.B. bei Temperaturen von 150 bis 500°C, bevorzugt 200 bis 350°C, festgestellt. Die geruchsbelastete Luft wird dabei an der katalytischen Zusammensetzung bei erhöhten Temperaturen vorbeigeleitet. Dabei werden in der Luft befindliche Substanzen abgebaut.

Die katalytische Zusammensetzung ist auch in der Lage organische Komponenten oder Kohlenstoff, z.B. Ruß oder Graphit, die sich beispielsweise auf der Oberfläche der katalytischen Zusammensetzung befinden, zu oxidieren. Die oxidierende Wirkung wird insbesondere bei den vorstehend ausgeführten Temperaturbereichen festgestellt.

Die katalytische Zusammensetzungen werden dabei bevorzugt so eingesetzt, daß sie sich direkt auf irgendeiner Oberfläche des jeweiligen Haushaltsgerätes befinden, wobei dann diese Oberfläche als Substrat dient, oder die katalytische Zusammensetzung ist Bestandteil einer gegebenenfalls über eine Anschlußleitung verbundenen Zusatzeinrichtung innerhalb oder in der Nähe des Haushaltsgerätes. Als Oberfläche des Haushaltsgerätes kommt z.B. ein Gehäuseteil oder eine Innenwand, insbesondere aus Metall, in Frage. Bei der Zusatzeinrichtung kann es sich z.B. um eine Anordnung handeln, durch die die Abluft des Haushaltsgeräts geführt wird. Diese Zusatzeinrichtung kann neben der katalytischen Zusammensetzung z.B. eine Heiz- oder Belüftungseinrichtung aufweisen.

Auf diese Weise ist es auf einfache Weise möglich, den Geruchsbelastungen oder Oberflächenverschmutzungen, die in den Haushalten bzw. den Haushaltsgeräten auftreten können, entgegenzuwirken. Bei den erfindungsgemäß eingesetzten Haushaltsgeräten handelt es sich um die üblichen im Haushalt verwendeten Gegenstände. Beispiele sind Herde, Kochmulden, Dunstabzugshauben und Friteusen. Bevorzugte Einsatzgebiete sind Elektro- und Gasherde, Dunstabzugshauben und/oder Friteusen.

BEISPIELE

A. Herstellung der Silansole

Silansol 1: MTKS-Sol, R_{OR} = 0,4

Eine Mischung aus 1069,86 g (6,0 mol) Methyltriethoxysilan und 312,48 g (1,5 mol) Tetraethoxysilan wird in zwei Portionen (Portion 1 und Portion 2) gleichen Gewichts geteilt.

Zu Portion 1 gibt man unter gutem Rühren 246,84 g Kieselsol (Levasil 300/30, wäßrig, basisch, Bayer AG). Nachdem sich eine Emulsion gebildet hat (ca. 30 s) gibt man 5,60 g 36 Gew.-%ige HCl zu. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Zu dieser Reaktionsmischung gibt man die Portion 2 in einem Zuge schnell zu. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend rührt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MTKS-Sol.

Silansol 2: MDKS-Sol, ROR = 0,2

Eine Mischung aus 356,62 g (2,0 mol) Methyltriethoxysilan und 74,14 g (0,5 mol) Dimethyldiethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 35,10 g Kieselsol (Levasil 300/30, wäßrig, basisch, Bayer AG) und 1,10 g 36 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend rührt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei

Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MDKS-Sol.

Silansol 3: MPTKS-Sol, ROR = 0,4

Eine Mischung aus 11,59 g (0,065 mol) Methyltriethoxysilan, 3,61 g (0,015 mol) Phenyltriethoxysilan und 4,17 g (0,020 mol) Tetraethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 3,29 g Kieselsol (Levasil 300/30, wäßrig, basisch, Bayer AG) und 0,13 g 36 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend rührt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MPTKS-Sol.

Silansol 4: MPrTKS-Sol, ROR = 0,4

Eine Mischung aus 15,00 g (0,084 mol) Methyltriethoxysilan, 14,95 g (0,091 mol) *n*-Propyltrimethoxysilan und 8,96 g (0,043 mol) Tetraethoxysilan wird unter gutem Rühren gleichzeitig mit 7,00 g Kieselsol (Levasil 300/30, wäßrig, basisch, Bayer AG) und 0,23 g 32 Gew.-%iger HCl versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Nach kurzer Zeit trübt sich die Reaktionsmischung durch einen farblosen Niederschlag (NaCl). Anschließend rührt man noch 15 min unter Kühlung in einem Eisbad nach. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen, dekantiert vom sedimentierten Feststoff ab, und erhält so das gebrauchsfähige MPrTKS-Sol.

Silansol 5: MD-Sol, ROR = 0,4

Eine Mischung aus 35,66 g (0,2 mol) Methyltriethoxysilan und 7,41 g (0,05 mol) Dimethyldiethoxysilan wird mit 5,04 g 0,1N HCl unter gutem Rühren versetzt. Nach kurzem Rühren (30-50 s) wird die Reaktionsmischung unter Erwärmen klar. Man läßt das Silanhydrolysat 12 h bei Raumtemperatur stehen und erhält so das gebrauchsfähige MD-Sol.

B. Herstellung der Katalysatormischungen

Als Katalysatormischungen werden Mischungen kommerzieller Übergangsmetalloxid-Pulver der Fa. Ferro oder Aldrich verwendet:

MnO_2 : Pulver der Fa. Ferro, überwiegend MnO_2 (Pyrolusit), wenig γ-MnO_2 und wenig MnO_2

Co_yO_x : Pulver der Fa. Ferro, überwiegend Co_3O_4, sehr wenig CoO

Katalysatormischung 1: Mn/Co/Ce

Die Katalysatormischung 1 wird durch inniges Mischen von 800,00 g MnO_2, 100,00 g Co_yO_x und 100,00 g CeO_2 hergestellt.

Katalysatormischung 2: Mn/Co/Ce

Die Katalysatormischung 2 wird durch inniges Mischen von 800,00 g MnO_2, 150,00 g Co_yO_x und 50,00 g CeO_2 hergestellt.

Katalysatormischung 3: Mn/Cu/Ce

Die Katalysatormischung 3 wird durch inniges Mischen von 650,00 g MnO_2, 300,00 g Cu_2O und 50,00 g CeO_2 hergestellt.

Katalysatormischung 4: Mn/Co/Ni/Ce

Die Katalysatormischung 4 wird durch inniges Mischen von 700,00 g MnO_2, 100,00 g Co_yO_x, 150,00 g NiO und 50,00 g CeO_2 hergestellt.

C. Herstellung der Beschichtungsmassen

Beispiel 1

1000,00 g Katalysatormischung 1 werden mit 300,00 g Silansol 1 und 233,33 g Ethanol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}-Werts von 0,4 auf 0,8) 32,35 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, rührt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

Beispiel 2

1000,00 g Katalysatormischung 2 werden mit 200,00 g Silansol 1 und 350,00 g Ethanol 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}-Werts von 0,4 auf 0,8) 23,49 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, rührt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

Beispiel 3

1000,00 g Katalysatormischung 3 werden mit 400,00 g Silansol 2 und 185,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}-Werts von 0,2 auf 0,6) 47,97 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, rührt mindestens 4 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

Beispiel 4

100,00 g Katalysatormischung 3 werden mit 18,00 g Silansol 3 und 25,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}-Werts von 0,4 auf 0,7) 1,52 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, rührt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

Beispiel 5

100,00 g Katalysatormischung 4 werden mit 40,00 g Silansol 5 und 11,00 g Ethanol 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend fügt man zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}-Werts von 0,4 auf 0,8) 4,66 g 10 Gew.-%ige wäßrige Salzsäure zu, rührt mindestens 2 h bei Raumtemperatur nach, und erhält so die gebrauchsfertige Beschichtungssuspension.

D. Beschichtung und thermische Behandlung (insbesondere für Desodorierungszwecke)

Als Trägermaterial werden Stahldrahtgeflechte (Durchmesser ca. 5 cm, Höhe ca. 1 cm) oder keramische Wabenkörper verwendet. Die Stahlgeflechte werden zunächst mit einem kommerziellen, alkalischen Reiniger entfettet, anschließend mit deionisiertem Wasser gut nachgespült, und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die trockenen Stahlgeflechte werden anschließend 1h bei 500°C

getempert.

Die Beschichtung erfolgt durch Tränken der Stahldrahtgeflechte oder der keramischen Wabenkörper in einer der unter Abschnitt C beschriebenen Beschichtungsmassen (Beschichtungssuspensionen). Die überschüssige Beschichtungssuspension wird durch Durchblasen mit Preßluft entfernt. Nach Trocknung bei Raumtemperatur (2 h) erfolgt die Verfestigung der Beschichtung durch thermische Behandlung. Die beschichteten Substrate wurden dazu innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 300°-400°C aufgeheizt, 1 h Stunde bei 300°-400°C gehalten, und anschließend während 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Alternativ kann die thermische Behandlung auch durch direktes Einstellen der getrockneten, beschichteten Substrate in einen auf 300°-400°C vortemperierten Ofen, und schnelles Abkühlen der heißen Substrate auf Raumtemperatur während einiger Minuten erfolgen.

Die Schichtdicken der thermisch verfestigten Schichten liegen typischerweise im Bereich von 25-75 µm. Die Schichtdicken können z.B. zum einen durch die Viskosität der Beschichtungssuspension (diese kann z.B. durch Zugabe einer geeigneten Menge an Ethanol eingestellt werden), zum anderen durch den Druck der Preßluft, bzw. die Einwirkzeit der Preßluft beim Entfernen der überschüssigen Beschichtungssuspension, eingestellt werden.

E. Katalytische Zusammensetzung 1 (insbesondere für die Oxidation)

E.1 Darstellung eines Mn/Cu/Ce - Katalysators auf einem Aluminiumoxid-Träger

40,47 g (0,141 mol) $Mn(NO_3)_2 \cdot 6\,H_2O$, 11,63 g (0,050 mol) $Cu(NO_3)_2 \cdot 3\,H_2O$ und 15,20 g (0,035 mol) $Ce(NO_3)_3 \cdot 6\,H_2O$ werden in einer Mischung aus 30,00 g Ethanol und 30,00 g Wasser bei 50°C gelöst. Zu dieser Lösung gibt man 100,00 g Aluminiumoxid 90 (aktiv, sauer (alternativ kann auch neutrales oder basisches eingesetzt werden), Partikelgröße 63-200 µm, Fa. Merck) und dampft das Lösungsmittelgemisch unter Rühren bei 50-70°C während 3 h ab. Das mit den Metallnitraten imprägnierte Aluminiumoxid wird anschließend 1h bei 500°C getempert. Analog können auch die entsprechenden molaren Mengen an

Metallacetaten eingesetzt oder anstelle von Aluminium 90 die ebenfalls von der Fa. Merck hergestellten Kieselgel 40, Partikelgröße 63-200 µm, Kieselgel 60, Partikelgröße 63-200 µm oder Kieselgur, Partikelgröße ca. 100 µm, verwendet werden.

E.2 Beschichtungsmasse

150,00 g des vorstehend beschriebenen Mn/Cu/Ce-Katalysators (E.1) auf einem Aluminiumoxid-Träger und 50,00 g Katalysatormischung 1 werden innig gemischt. Zu dieser Mischung fügt man unter Rühren 100,00 g einer 5 Gew.-%igen Lösung von Hydroxypropylcellulose in Ethanol. 140,00 g Silansol 2 werden zur Aktivierung (Erhöhung des R_{OR}- Werts von 0,2 auf 0,8) unter Rühren mit 22,67 g (1,26 mol) Wasser versetzt und 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Das aktivierte MDKS-Sol wird unter Rühren bei Raumtemperatur zur oben beschriebenen Mischung aus Mn/Cu/Ce-Katalysator, Katalysatormischung 1 und Hydroxypropylcellulose in Ethanol gefügt und anschließend 15 min bei Raumtemperatur gerührt, um die gebrauchsfertige Beschichtungsmasse zu erhalten.

E.3 Beschichtung und thermische Verfestigung

Als Trägermaterial werden Stahlsubstrate (Bleche 10 x 10 cm) verwendet. Die Stahlsubstrate werden zunächst mit einem kommerziellen, alkalischen Reiniger entfettet, anschließend mit deionisiertem Wasser gut nachgespült, und dann bei Raumtemperatur getrocknet. Die trockenen Stahlsubstrate können anschließend 1h bei 500°C getempert werden.

Die gereinigten oder die gereinigten und getemperten Stahlsubstrate werden mit der Beschichtungsmasse geflutet. Die beschichteten Stahlsubstrate werden 1 h bei Raumtemperatur getrocknet, anschließend innerhalb von 1 h von Raumtemperatur auf 500°C aufgeheizt, 1 h bei 500°C gehalten, und anschließend innerhalb von 6 h auf Raumtemperatur abgekühlt.

Die Schichtdicken der thermisch verfestigten Schichten liegen typischerweise im Bereich von 150-400 µm, je nach verwendetem Trägermaterial und verwendeter Menge an Beschichtungsmasse.

F. Bewertung

Verfahren zur Bestimmung der desodorierenden Wirkung

In einen auf 300°C vorgewärmten Umluftofen (Temperatur am Katalysator ca. 300°C, Substrat: Stahldrahtgeflechte) werden nacheinander ca. 100 mg der Testsubstanzen:

Pyrazin, Thiazol, Maltol, Vanillin und 2,4-Decadienal

eingebracht.

Die Testsubstanzen verdampfen im heißen Umluftofen, die Dämpfe werden über den Umluftstrom als Abgase (Abgasstrom: 0.5-1.2 l/s) durch einen Auslaßstutzen ohne Katalysator und einen Auslaßstutzen mit Katalysator zu einem nachgeschalteten Probensammler geleitet. Die gesammelten Proben werden mit Hilfe der GC-MS-Spektroskopie analysiert. Aus den Spektren werden Abbauraten für die Testsubstanzen im Abgasstrom der über den Katalysator läuft, im Vergleich zum Abgasstrom der nicht über einen Katalysator läuft, ermittelt (Prinzip: Relativmessung an einem experimentellen Aufbau). Die Abbauraten sind nachfolgend in % angegeben.

Katalysator	Pyrazin	Thiazol	Maltol	Vanilin	Decadienal
Pd/Pt-Kat(*1)	0	0	90	90	–
(*2)	83	88	73	78	65
(*3)	69	56	74	70	–

(*1): Palladium, metallisch, auf Stahldrahtnetzen, handelsüblicher Katalysator.

(*2): Erfindungsgemäßer Mn/Co/Ce-MTKS-Sol-Kat, Beschichtungsmasse Beispiel 1

(*3): Erfindungsgemäßer Mn/Cu/Ce-MDKS-Sol-Kat, Beschichtungsmasse Beispiel 3.

Es zeigt sich, daß die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen in der Lage sind, neben den anderen Testsubstanzen, auch Heterocyclen wie Pyrazin und Thiazol abzubauen. Dies ist mit handelsüblichen Palladium-Katalysatoren nicht möglich. Außerdem tritt bei den erfindungsgemäßen

3NSDOCID: <WO_____0059555A1_I_>

katalytischen Zusammensetzungen nach 10 Testzyklen kein Verlust an katalytischer Aktivität auf. Dagegen wird der handelsübliche Palladium-Katalysator durch Heterocyclen wie Thiazol vergiftet, d.h. er verliert mit der Zeit an katalytischer Aktivität.

Bewertung des Oxidationsvermögens

[Prüfmethode nach DIN 51 171, "Prüfung des Selbstreinigungsvermögens kontinuierlich selbstreinigender Emaillierungen"]

Auf die zu untersuchenden Proben werden an fünf auf einem Kreis angeordneten Stellen so lange definierte Mengen (je 20-25 mg) Soja- oder Motorenöl aufgetropft, und nach jedem Auftropfen durch eine einstündige Wärmebehandlung bei 250°C verbrannt, bis infolge der Ansammlung unverbrannter Rückstände ein sichtbarer Glanz auftritt. Zur Beurteilung dienen die Anzahlen der Zyklen bis zum Glanzauftritt.

Beschichtung	Öl	Zahl der Zyklen bis Glanz
(*1)	Soja	4-5
(*2)	Soja	15-17
(*3)	Soja	13-15

(*1): Handelsübliches, oxidativ wirkendes Email, enthält Fe/Mn-Oxide

(*2): Katalytische Zusammensetzung 1

(*3): Katalytische Zusammensetzung 1, aber unter Verwendung von Kieselgel 40 als Trägermaterial anstelle von Aluminiumoxid 90

Die erfindungsgemäßen katalytischen Zusammensetzungen (Schichtdicken zwischen 150-400 Mikrometer) weisen aufgrund der vorhandenen Hohlräume in der Beschichtung eine hohe Saugfähigkeit und damit ein gutes Spreitungsvermögen für Öle auf. Im Gegensatz dazu weisen die glasartigen Emails ein geringes Saug- und Spreitungsvermögen auf.

PATENTANSPRÜCHE

1. Haushaltsgeräte mit einer katalytischen Zusammensetzung für Desodorisierungs- oder Oxidationszwecke, die eine Beschichtung aus einer Beschichtungsmasse auf einem Substrat umfaßt und erhältlich ist durch Aufbringen der Beschichtungsmasse, umfassend (1) ein Polykondensat aus

 (A) einem oder mehreren Silanen der allgemeinen Formel (I)

 $$R_a\text{-Si-}X_{(4-a)} \qquad (I)$$

 worin die Reste R gleich oder verschieden sind und nicht hydrolysierbare Gruppen darstellen, die Reste X gleich oder verschieden sind und hydrolysierbare Gruppen oder Hydroxylgruppen bedeuten und a den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, wobei bei mindestens 50 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist, oder einem davon abgeleiteten Oligomer,

 (B) gegebenenfalls einer oder mehreren Verbindungen von glasbildenden Elementen,

 und (2) Teilchen von einem oder mehreren Übergangsmetalloxiden, wobei das Gewichtsverhältnis von Übergangsmetalloxid-Teilchen zu Polykondensat 10 : 1 bis 1 : 10 beträgt, auf das Substrat und thermisches Behandeln der aufgebrachten Beschichtungsmasse, wobei die katalytische Zusammensetzung Bestandteil des Haushaltsgeräts oder einer mit dem Haushaltsgerät verbundenen Einrichtung ist.

2. Haushaltsgerät nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß bei 50 bis 95 Stoffmengen-% der Silane a größer 0 ist.

3. Haushaltsgerät nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Übergangsmetalloxid ausgewählt ist aus den Oxiden der Metalle La, Ce, Ti, Zr, V, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Ag und Zn oder aus Mischungen dieser Oxide.

4. Haushaltsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 3 dadurch gekennzeichnet, daß der Teilchendurchmesser der Übergangsmetalloxid-

Teilchen 10 nm bis 20 µm beträgt.

5. Haushaltsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Schichtdicke der Beschichtung 0,01 bis 500 µm beträgt.

6. Haushaltsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß das Substrat aus Metall, Metalloxid, Glas, Glaskeramik, Keramik oder porösem Material besteht.

7. Haushaltsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtungsmasse, gegebenenfalls nach vorherigem Trocknen, in einem Temperaturbereich von 200 bis 700°C behandelt worden ist.

8. Haushaltsgerät nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß in der Beschichtungsmasse zusätzlich anorganische Partikel enthalten sind.

9. Katalytische Zusammensetzung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Beschichtung aus der Beschichtungsmasse porös ist.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter ɔnal Application No
PCT/EP 00/03021

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 A61L9/014 C09D183/04 C08K3/22

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 A61L C09D C08K B01J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y,P	US 5 924 292 A (MARKUM RANDALL) 20 July 1999 (1999-07-20) abstract column 1, line 55-62	1-4,6
Y	EP 0 842 967 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;PFLEIDERER DAEMMSTOFFTECHNIK (DE)) 20 May 1998 (1998-05-20) page 3, line 41-58 page 4, line 1-29 claims 1,5,15	1-4,6
A	EP 0 643 014 A (KURARAY CHEMICAL KK) 15 March 1995 (1995-03-15) abstract page 2, line 5-10,35-52 page 5, line 21-26	1-4,6

-/--

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
5 July 2000	13/07/2000

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Böhm, I

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

BNSDOCID: <WO 00595551A1 >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inte .onal Application No
PCT/EP 00/03021

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication,where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 5 624 667 A (MARUO MASATSUYO ET AL) 29 April 1997 (1997-04-29) abstract column 2, line 10-24,64-67 column 3, line 1-24 column 6, line 7-16 ---	1,3,6
A	EP 0 459 003 A (KABUSHIKIKAISHA NIPPAN KENKYUS) 4 December 1991 (1991-12-04) abstract page 2 page 3, line 1-4,44-47 page 4, line 27-56 page 6, line 20-23 page 7, line 9-13 -----	1,3,6-9

1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

RNSDOCID: <WO 00595541 1 >

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte onal Application No
PCT/EP 00/03021

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5924292 A	20-07-1999	NONE	
EP 0842967 A	20-05-1998	DE 19647369 A	20-05-1998
		AU 5653398 A	03-06-1998
		BR 9712766 A	26-10-1999
		CN 1237187 A	01-12-1999
		CZ 9901711 A	11-08-1999
		WO 9821266 A	22-05-1998
		PL 333416 A	06-12-1999
EP 0643014 A	15-03-1995	JP 7080299 A	28-03-1995
		JP 7080056 A	28-03-1995
		JP 7116509 A	09-05-1995
		JP 7116236 A	09-05-1995
		JP 7116234 A	09-05-1995
		DE 69412398 D	17-09-1998
		DE 69412398 T	15-04-1999
		US 5948398 A	07-09-1999
US 5624667 A	29-04-1997	AT 126252 T	15-08-1995
		DE 69300353 D	14-09-1995
		DE 69300353 T	22-02-1996
		DK 572914 T	18-12-1995
		EP 0572914 A	08-12-1993
		ES 2075746 T	01-10-1995
		JP 2789157 B	20-08-1998
		JP 6199524 A	19-07-1994
		US 5480636 A	02-01-1996
EP 0459003 A	04-12-1991	NONE	

BNSDOCID: <WO 0059555A1 I >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03021

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 7 A61L9/014 C09D183/04 C08K3/22

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 7 A61L C09D C08K B01J

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
EPO-Internal, WPI Data, PAJ

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
Y,P	US 5 924 292 A (MARKUM RANDALL) 20. Juli 1999 (1999-07-20) Zusammenfassung Spalte 1, Zeile 55-62 ---	1-4,6
Y	EP 0 842 967 A (INST NEUE MAT GEMEIN GMBH ;PFLEIDERER DAEMMSTOFFTECHNIK (DE)) 20. Mai 1998 (1998-05-20) Seite 3, Zeile 41-58 Seite 4, Zeile 1-29 Ansprüche 1,5,15 ---	1-4,6
A	EP 0 643 014 A (KURARAY CHEMICAL KK) 15. März 1995 (1995-03-15) Zusammenfassung Seite 2, Zeile 5-10,35-52 Seite 5, Zeile 21-26 --- -/--	1-4,6

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
5. Juli 2000	13/07/2000

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL – 2280 HV Rijswijk Tel. (+31–70) 340–2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31–70) 340–3016	Böhm, I

1

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

BNSDOCID: <WO 00595554A1 >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter. nales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03021

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	US 5 624 667 A (MARUO MASATSUYO ET AL) 29. April 1997 (1997-04-29) Zusammenfassung Spalte 2, Zeile 10-24,64-67 Spalte 3, Zeile 1-24 Spalte 6, Zeile 7-16 ---	1,3,6
A	EP 0 459 003 A (KABUSHIKIKAISHA NIPPAN KENKYUS) 4. Dezember 1991 (1991-12-04) Zusammenfassung Seite 2 Seite 3, Zeile 1-4,44-47 Seite 4, Zeile 27-56 Seite 6, Zeile 20-23 Seite 7, Zeile 9-13 -----	1,3,6-9

1

INSDOCID: <WO_____ 0059555A1 I >

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internales Aktenzeichen
PCT/EP 00/03021

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 5924292	A	20-07-1999	KEINE		
EP 0842967	A	20-05-1998	DE	19647369 A	20-05-1998
			AU	5653398 A	03-06-1998
			BR	9712766 A	26-10-1999
			CN	1237187 A	01-12-1999
			CZ	9901711 A	11-08-1999
			WO	9821266 A	22-05-1998
			PL	333416 A	06-12-1999
EP 0643014	A	15-03-1995	JP	7080299 A	28-03-1995
			JP	7080056 A	28-03-1995
			JP	7116509 A	09-05-1995
			JP	7116236 A	09-05-1995
			JP	7116234 A	09-05-1995
			DE	69412398 D	17-09-1998
			DE	69412398 T	15-04-1999
			US	5948398 A	07-09-1999
US 5624667	A	29-04-1997	AT	126252 T	15-08-1995
			DE	69300353 D	14-09-1995
			DE	69300353 T	22-02-1996
			DK	572914 T	18-12-1995
			EP	0572914 A	08-12-1993
			ES	2075746 T	01-10-1995
			JP	2789157 B	20-08-1998
			JP	6199524 A	19-07-1994
			US	5480636 A	02-01-1996
EP 0459003	A	04-12-1991	KEINE		

EPODOC/EPO WO 00595554A1 1 >

THIS PAGE BLANK (USPTO)

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☑ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☑ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.
As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)